

## 田中 糸田 謹書

## (メタ) アクリル樹脂組成物

## 技術分野

本発明は、加工時の熱劣化を抑制した、変色の少ない(メタ)アクリル樹脂組成物、該(メタ)アクリル樹脂組成物からなるキャップストック、ならびに押出成形体に関する。

## 背景技術

(メタ)アクリル樹脂は特有のwater-clearな外観から、ガラス代替材料として古くから使用されている。また、優れた耐候性を活かして、屋外で使用される材料の表面を覆うキャップストックとしても用いられている。

(メタ)アクリル樹脂は、たとえば塊状重合、懸濁重合、乳化重合といったラジカル重合により製造されているが、中でも不純物が少ないという点で塊状重合が最も広く採用されている。塊状重合の場合、(メタ)アクリル樹脂製品の最終形態はペレットとなるが、組成物形成時に加えられる耐衝撃性改良剤、加工性改良剤をはじめとする原料の多くはパウダー形態であるため、コンパウンディング、移送、押出成形時などにペレットとパウダーが分離し、構成する成分の混合、分散が不均一になることがある。

これに対し、懸濁重合の場合、重合により直径が数十から数千ミクロンの粒子が得られ、洗浄、乾燥工程を経て真球状のパウダーとして(メタ)アクリル樹脂製品が得られるため、他のパウダー形態の原料との混合・分散性が優れる利点があるが、重合においてモノマー・ポリマー滴の安定分散を維持するために多くの分散安定剤、分散安定助剤を副原料として加え

る必要がある。そのため、洗浄後も少量の不純物が残り、加工時の劣化源となることが指摘されている。分散安定剤を少なくした場合には、濃度の低下とともにモノマー・ポリマー滴の分散安定化は低下してしまうため、モノマー・ポリマー滴の合一が発生したり、結果として粒子分布の広いポリマー粒子が生成し、また条件のバランスが崩れると重合系全体が集塊してしまうことがある。このため加工時の熱劣化の課題は安定生産、粒子径制御の面で分散安定剤種の選択とその濃度調整をより困難なものとしている。

(メタ) アクリル樹脂の熱安定性改良については、たとえば無機リン系還元剤を添加する方法（米国特許第5063259号明細書）、有機、無機のリン系還元剤を添加したアクリル系ゴムのコアシェルポリマーを配合することにより着色を改良する方法（特開平4-226558号公報）、ヒンダートフェノール、フォスファイトを含有したMBSを配合することにより着色を改良する方法（特開平7-286087号公報）が開示されている。しかし、これらの方法は（メタ）アクリル樹脂そのものの加工時の熱劣化には有効であるが、本発明にいう懸濁重合の（メタ）アクリル樹脂に使用される分散安定剤由来の熱劣化による着色を抑制できるものではなかった。

以上のように、製品形態がパウダーであり、かつ加工時の熱劣化が少ない（メタ）アクリル樹脂組成物が存在しないのが実情である。

本発明の目的は、従来の懸濁重合で製造した（メタ）アクリル樹脂を含有する（メタ）アクリル樹脂組成物では得ることのできなかった、加工時の熱劣化を抑制した、変色の少ない（メタ）アクリル樹脂組成物を提供することである。なお、本発明において、（メタ）アクリルとはアクリルおよび／またはメタクリルをいう。

### 発明の開示

本発明は、メタクリル酸メチル50～100重量%およびこれと共に重合可能なモノマー50～0重量%を懸濁重合して得られるメタクリル酸メチル重合体100重量部、多層構造を有する共重合体1～200重量部、ならびに脂肪酸金属塩0.02～10重量部を含有する（メタ）アクリル樹脂組成物に関する。

多層構造を有する共重合体の配合量が30～160重量部であることが好ましい。

脂肪酸金属塩の配合量が0.1～5重量部であることが好ましい。

脂肪酸金属塩の脂肪酸の炭素数が8～20であることが好ましい。

脂肪酸金属塩の金属がアルカリ金属またはアルカリ土類金属であることが好ましい。

脂肪酸金属塩の金属のイオン価数が2であることが好ましい。

脂肪酸金属塩がステアリン酸カルシウムであることが好ましい。

多層構造を有する共重合体が、少なくともメタクリル酸メチルおよび架橋性モノマーを含有する単量体混合物からなる重合体の存在下に、少なくともアクリル酸アルキルエステルおよび架橋性モノマーを含有する単量体混合物を重合して得られる2層重合体の存在下に、さらに少なくとも（メタ）アクリル酸アルキルエステルを含有する単量体または単量体混合物を重合してなる3層構造を有する共重合体であることが好ましい。

多層構造を有する共重合体が、アクリル系架橋ゴムの存在下に、少なくとも（メタ）アクリル酸アルキルエステルを含有する単量体または単量体混合物を重合してなる2層構造を有する共重合体であることが好ましい。

本発明は、前記（メタ）アクリル樹脂組成物からなるキャップストックに関する。

また、本発明は、前記キャップストックを用いた押出成形体に関する。

### 発明を実施するための最良の形態

本発明の(メタ)アクリル樹脂組成物は、メタクリル酸メチル50～100重量%およびこれと共に重合可能なモノマー50～0重量%からなるメタクリル酸メチル重合体100重量部、多層構造を有する共重合体1～200重量部、ならびに脂肪酸金属塩0.02～10重量部を含有する。

メタクリル酸メチルと共に重合可能なモノマーとしては、スチレン、 $\alpha$ -メチルスチレン、モノクロロスチレン、ジクロロスチレンなどのビニルアレーン類；アクリル酸、メタクリル酸などのビニルカルボン酸類およびそのエステル類；アクリロニトリル、メタクリロニトリルなどのビニルシアン類；塩化ビニル、臭化ビニル、クロロプロレンなどのハロゲン化ビニル類；酢酸ビニル；エチレン、プロピレン、ブチレン、ブタジエン、イソブチレンなどのアルケン類；ハロゲン化アルケン類；アリルメタクリレート、ジアリルフタレート、トリアリルシアヌレート、モノエチレングリコールジメタクリレート、テトラエチレングリコールジメタクリレート、ジビニルベンゼン、グリシジルメタクリレートなどの多官能性モノマーがあげられる。本発明の(メタ)アクリル樹脂組成物を、ポリメタクリル酸メチルの優れた耐候性を活かして屋外で使用される材料の表面を覆うキャップストック樹脂として用いる場合には、共重合可能なモノマーとして、耐候性を損わないアルキル基の炭素数が1～12の(メタ)アクリル酸エステル系モノマーを用いることが好ましい。アルキル基の炭素数が1～12の(メタ)アクリル酸アルキルエステルとしては、アクリル酸メチル、(メタ)アクリル酸エチル、(メタ)アクリル酸プロピル、(メタ)アクリル酸ブチル、(メタ)アクリル酸ヘキシル、(メタ)アクリル酸シクロヘキシル、(メタ)アクリル酸2-エチルヘキシル、(メタ)アクリル酸オクチル、(メタ)アクリル酸イ

ソポルニル、(メタ)アクリル酸フェニル、(メタ)アクリル酸ベンジルなどがあげられる。

メタクリル酸メチル重合体中、メタクリル酸メチルは、50～100重量%、好ましくは50～99.9重量%、より好ましくは70～98重量%含有され、メタクリル酸メチルと共に重合可能なモノマーは、50～0重量%、好ましくは50～0.1重量%、より好ましくは30～2重量%含有される。メタクリル酸メチルの含有量が50重量%未満ではメタクリル樹脂特有の外観性、耐候性、耐熱性が低下してしまう傾向がある。

本発明において、メタクリル酸メチル重合体は、メタクリル酸メチルおよびこれと共に重合可能なモノマーの混合物を懸濁重合することにより得られる。懸濁重合して得られる重合体粒子の平均粒子径は、とくに制限されないが通常の懸濁重合操作で得られる50～500μmであることが好ましい。加工時に加えられる耐衝撃性改良剤、加工性改良剤などの原料とコンパウンドィングした場合に、移送、押出成形時に分離せず、混合・分散が不均一にならないことから、より好ましい平均粒子径は、50～250μmである。

懸濁重合の分散安定剤としては、通常の無機系分散剤や有機系分散剤が使用できる。無機系分散剤としては、炭酸マグネシウム、第三リン酸カルシウムなどが、また、有機系分散剤としては、デンプン、ゼラチン、アクリルアミド、部分ケン化ポリビニルアルコール、部分ケン化ポリメタクリル酸メチル、ポリアクリル酸およびその塩、セルロース、メチルセルロース、ヒドロキシメチルセルロース、ヒドロキシエチルセルロース、ポリアルキレンオキシド、ポリビニルピロリドン、ポリビニルイミダゾール、スルホン化ポリスチレンなどの天然物および合成高分子分散剤、さらには、アルキルベンゼンスルホン酸塩、脂肪酸塩などの低分子分散剤または乳化剤が使用可能であるが、メタクリル酸メチル重合体の懸濁重合で一般的に

使用されている部分ケン化ポリビニルアルコールが好ましい。部分ケン化ポリビニルアルコールを使用することにより、懸濁重合体粒子の平均粒子径を、加工時に加えられる耐衝撃性改良剤、加工性改良剤などの原料とコンパウンディングする場合に好ましい50～250μmに制御し、かつ安定的な重合性を確保することができる。

懸濁重合の重合開始剤としては、ベンゾイルパーオキシド、ラウロイルパーオキシドなどの過酸化物や、アゾビスイソブチロニトリルなどのアゾ化合物を使用することができる。また、分子量調節のために連鎖移動剤を用いてもよく、連鎖移動剤として、炭素数2～18のアルキルメルカプタン、チオグリコール酸エステル、β-メルカプトプロピオン酸などのメルカプト酸、ベンジルメルカプタン、またはチオフェノール、チオクレゾール、チオナフトールなどの芳香族メルカプタンなどを用いることができるが、炭素数4～12のアルキルメルカプタンがとくに好ましい。

メタクリル酸メチル重合体の懸濁重合体粒子の製造には、モノマーまたはモノマー混合物を水に懸濁させ、そのまま重合反応を実施する方法や、モノマーまたはモノマー混合物の一部を水に懸濁させて重合反応を開始し、重合反応の進行にともない、残りのモノマーまたはモノマー混合物の水懸濁液を一段または数段に分けて、もしくは連続的に重合反応槽へ追加して重合反応を実施する方法など、公知となっているすべての手法を用いることができる。

重合開始剤および連鎖移動剤の添加方法には、とくに制限がないが、重合開始剤および連鎖移動剤の両方をモノマーに溶解したのち、モノマーを水中に懸濁させ、そのまま重合反応を実施する手法が最も好ましい。重合に要する時間は、重合開始剤の種および量、または重合温度などによって異なるが、通常1～24時間である。また、懸濁重合時に、可塑剤、滑剤、安定剤または紫外線吸収剤など、硬質プラスチックの成形加工時に通常添

加される成分をモノマーに添加することも可能である。

メタクリル酸メチル重合体の懸濁重合体の回収方法としては、公知の洗浄、乾燥によって回収する方法や、懸濁重合体粒子を攪拌下で乳化重合により製造した重合体とともに電解質を加え回収する方法があるが、いずれの方法で回収された重合体粒子も好適に使用できる。

多層構造を有する共重合体は、本発明のアクリル樹脂組成物をキャップストック樹脂として使用する際に必要な優れた耐衝撃性を付与するために不可欠な耐衝撃性改良剤であり、メタクリル酸メチル重合体100重量部に対して、1～200重量部、好ましくは30～160重量部配合される。配合量が少ないと衝撃強度が得られず、また多い場合には加工時の溶融樹脂圧やトルクが高くなり、加工が困難となる。

リル酸エステルおよび必要に応じてこれと共に重合可能なモノマーを含有する単量体または単量体混合物を重合して得られる3層構造を有する共重合体、または(2)アクリル系架橋ゴムの存在下に、(メタ)アクリル酸エステルおよび必要に応じてこれと共に重合可能なモノマーを含有する単量体または単量体混合物を重合して得られる2層構造を有する共重合体が好適に使用される。このような多層構造を有する共重合体は、アクリル樹脂との相溶性がよく、強度を大幅に向上させる点から好ましい。

前記(1)の3層構造を有する共重合体において、最内層を形成するメタクリル酸メチルと共に重合可能なモノマーとしては、メタクリル酸エチル、メタクリル酸プロピル、メタクリル酸n-ブチルなどの炭素数が2~8のメタクリル酸アルキルエステル類、アクリル酸メチル、アクリル酸エチル、アクリル酸プロピル、アクリル酸n-ブチル、アクリル酸n-オクチル、アクリル酸2-エチルヘキシルなどの炭素数が1~12のアクリル酸エステル類、(メタ)アクリル酸シクロヘキシル、(メタ)アクリル酸イソボルニル、(メタ)アクリル酸フェニル、(メタ)アクリル酸ベンジルなどのエステル基に環状化合物をもつ(メタ)アクリル酸エステル類、スチレン、 $\alpha$ -メチルスチレン、 $\alpha$ -メチルスチレン、 $m$ -メチルスチレン、 $p$ -メチルスチレン、クロロスチレンなどの芳香族ビニル類、他にアクリロニトリル、(メタ)アクリル酸、メタクリル酸ヒドロキシエチルなどを、また、架橋性モノマーとしては、メタクリル酸アリル、アクリル酸アリル、ジビニルベンゼン、ジアリルマレート、ジアリルスマレート、ジアリルイタコネート、モノアリルマレート、モノアリルスマレート、ブタジエンなどを用いることができる。最内層を形成するモノマー混合物中のメタクリル酸メチル、共重合可能なモノマーおよび架橋性モノマーの重量比は、1~99.99:0~98.99:0.01~5であることが好ましく、50~99.9:0~49.9:0.1~3であることがより好ましい。

前記範囲を外れる場合には、耐衝撃性低下、耐候性悪化、表面硬度低下、耐熱性低下となる傾向がある。

中間層を形成するアクリル酸アルキルエステルとしては、アクリル酸エチル、アクリル酸n-ブチル、アクリル酸n-オクチル、アクリル酸2-エチルヘキシルなどのアルキル基の炭素数が1～12のアクリル酸アルキルエステルを、アクリル酸アルキルエステルと共に重合可能なモノマーとしては、メタクリル酸エチル、メタクリル酸プロピル、メタクリル酸n-ブチルなどの炭素数が1～8のメタクリル酸アルキルエステル類、(メタ)アクリル酸シクロヘキシル、(メタ)アクリル酸イソボルニル、(メタ)アクリル酸フェニル、(メタ)アクリル酸ベンジルなどのエステル基に環状化合物をもつ(メタ)アクリル酸エステル類、スチレン、 $\alpha$ -メチルスチレン、 $\alpha$ -メチルスチレン、m-メチルスチレン、p-メチルスチレン、クロロスチレンなどの芳香族ビニル類、他にアクリロニトリル、(メタ)アクリル酸、メタクリル酸ヒドロキシエチルなどを、また、架橋性モノマーとしては、前述の最内層であげたものと同様のモノマーを用いることができる。中間層を形成するモノマー混合物中のアクリル酸アルキルエステル、共重合可能なモノマー、架橋性モノマーの重量比は、50～99.99:0～49.99:0.01～5であることが好ましく、70～99.9:0～29.9:0.1～3であることがより好ましい。前記範囲を外れる組成の場合には、耐衝撃性低下、耐候性悪化となる傾向がある。

最外層を形成する(メタ)アクリル酸エステルとしては、(メタ)アクリル酸メチル、(メタ)アクリル酸エチル、(メタ)アクリル酸プロピル、(メタ)アクリル酸ブチル、(メタ)アクリル酸ヘキシル、(メタ)アクリル酸シクロヘキシル、(メタ)アクリル酸2-エチルヘキシル、(メタ)アクリル酸オクチル、(メタ)アクリル酸イソボルニル、(メタ)アクリル酸フェニル、(メタ)アクリル酸ベンジルなどがあげられる。また、

(メタ) アクリル酸エステルと共に重合可能なモノマーとしては、スチレン、  
o-メチルスチレン、m-メチルスチレン、p-メチルスチレン、 $\alpha$ -メチルスチレン、クロロスチレンなどの芳香族ビニルモノマー、クロロスチレンなどの芳香族ビニル類、他にアクリロニトリル、(メタ) アクリル酸、メタクリル酸ヒドロキシエチルなどを用いることができる。最外層を形成するモノマー混合物中の(メタ) アクリル酸エステルおよび共重合可能なモノマーの重量比は、50～100:0～50であることが好ましく、70～95:5～25であることがより好ましい。前記範囲を外れる組成の場合には、耐衝撃性低下、耐候性低下、成形体の表面荒れとなる傾向がある。

前記(1)の3層構造を有する共重合体において、最内層を形成するモノマー、中間層を形成するモノマーおよび最外層を形成するモノマーの重量比は、3～50:10～92:5～87であることが好ましく、10～40:20～75:10～70であることがより好ましい。前記範囲を外れる組成の場合には、耐衝撃性低下、耐候性悪化、成形体の表面荒れとなる傾向がある。

前記(2)の2層構造を有する共重合体において、アクリル系架橋ゴムは、前記(1)の3層構造を有する共重合体の中間層を形成する際に用いられるアクリル酸アルキルエステルおよび架橋性モノマーと同様のモノマーを使用して形成され得る。また、必要に応じて、アクリル酸アルキルエステルと共に重合可能なモノマーを使用することもできる。外層は、前記(1)の3層構造を有する共重合体の最外層を形成する(メタ) アクリル酸エステルおよびこれと共に重合可能なモノマーと同様のモノマーを同様に重合して形成される。

前記(2)の2層構造を有する共重合体において、アクリル系架橋ゴムおよび外層を形成するモノマーの重量比は、50～95:50～5である

ことが好ましく、70～90:30～10であることがより好ましい。前記範囲を外れる組成の場合には、耐衝撃性または分散性が低下する傾向がある。

このような多層構造を有する共重合体の重合法は、とくに限定されるものではないが、実用的には公知の乳化重合法が便利である。

本発明で使用される脂肪酸金属塩としては、飽和脂肪酸もしくは不飽和脂肪酸の金属塩を使用可能であるが、なかでも脂肪酸の炭素数が8～20である脂肪酸金属塩が好適であり、また脂肪酸金属塩の金属はアルカリ金属またはアルカリ土類金属が好ましい。具体的には、ステアリン酸カルシウム、ステアリン酸マグネシウム、ラウリン酸カルシウム、パルミチン酸ナトリウム、パルミチン酸カリウム、オレイン酸ナトリウム、ステアリン酸リチウム、ステアリン酸ストロンチウム、ステアリン酸バリウム、ステアリン酸カドミウム、ラウリン酸カドミウム、ステアリン酸亜鉛、ラウリン酸亜鉛などがあげられる。なかでも熱劣化抑制効果、毒性、プレートアウト性の点で、とくにステアリン酸カルシウムが好ましい。また、熱劣化抑制効果、耐水性の点で、脂肪酸金属塩の金属のイオン価数は2であることが好ましい。

本発明に用いられるメタクリル酸メチル重合体を得る際の懸濁重合において分散安定剤として好ましく使用される部分ケン化ポリビニルアルコールは、分散効果が高いものの加工時の熱劣化が成形温度付近で比較的容易に起こり、低ケン化度のものほど着色しやすい傾向があることが知られている。またメチルセルロースなどほかの分散安定剤も部分ケン化ポリビニルアルコールに比べると程度は低いものの、厳しい加工条件下では着色する。脂肪酸金属塩を添加することにより、懸濁重合で得られるメタクリル酸メチル重合体を含有する本発明の(メタ)アクリル樹脂組成物の加工時の熱劣化を大幅に抑制することができる。

本発明の（メタ）アクリル系樹脂組成物において、脂肪酸金属塩は、メタクリル酸メチル重合体100重量部に対して、0.02～10重量部、好ましくは0.1～5重量部添加される。添加量が0.02重量部より少ないと加工時の熱劣化を抑制する効果が少なく、10重量部より多いとプレートアウト物が発生し、成形時の冷却金型汚染などの問題が発生する場合がある。

本発明において、メタクリル酸メチル重合体、多層構造を有する共重合体および脂肪酸金属塩の混合方法については、とくに限定されるものではない。互いに粉状態で混合してもよく、重合で得られた多層構造を有する共重合体のラテックス状態で混合してもよく、また懸濁重合粒子を回収する際に添加してもよい。

本発明の（メタ）アクリル樹脂組成物は、キャップストックのような押出成形体に好適に使用される。キャップストックの品質に必要であれば、必要に応じて公知のミクロ懸濁重合で製造された艶消し剤、抗酸化剤、光安定剤、滑剤、顔料などの添加剤を加えてよい。艶消し剤を添加した場合には、低光沢を有するキャップストックを製造することができる。艶消し剤としては、有機系、無機系いずれも使用可能である。たとえば、無機系では炭酸カルシウム、硫酸バリウム、水酸化アルミニウム、タルク、マイカ、ガラス、シリカなどが、有機系ではスチレン系架橋重合体、アクリル系架橋重合体などが使用される。とくに成形時の耐衝撃性の点より、有機系の艶消し剤が好ましく、たとえば特開平10-87710号公報、特開平10-120714号公報、特開平10-120715号公報に記載されているような平均粒子径2～20μmのゴム状アルキルアクリレートポリマーをコア層、マトリックスポリマーに対して相溶性を有するシェル層からなるコア／シェル構造を有する艶消し剤がより好ましい。

本発明のアクリル樹脂組成物は、加工時の熱劣化が抑制されるため、変

色が少ない。たとえば、本発明のアクリル樹脂組成物からは、黃色度を色差計を用いて測定した  $b$  値が 1 ~ 20、好ましくは 1 ~ 10 の成形体を得ることができる。なお、 $b$  値は、たとえば J I S K 7 1 0 5 にしたがって測定することができる。

#### 【実施例】

以下、実施例および比較例に基づき本発明をさらに詳細に説明するが、これらはいずれも例示的なものであり、本発明の内容を何ら限定するものではない。

#### 実施例 1

##### ＜懸濁重合体の製造＞

攪拌機付反応器に脱イオン水 220 部、3% - ポリビニルアルコール水溶液 15 重量部 (GH-20 : 日本合成化学工業 (株) 製) を仕込み、反応器内を窒素置換した。そこへ、ラウロイルパーオキシド 0.5 重量部およびベンゾイルパーオキシド 0.5 重量部を溶解させたメタクリル酸メチル 90 重量部およびアクリル酸ブチル 10 重量部からなるモノマー混合液を加え、モノマーの分散粒子径が約 250  $\mu\text{m}$  となるように攪拌機の回転数を調整した。その後、60°C で 2 時間、70°C で 2 時間、80°C で 2 時間、90°C で 1 時間と段階的に昇温加熱し重合を完結させ、重合体固形分濃度 30 重量% の懸濁重合体を作製した。得られた重合体を公知の方法で洗浄、乾燥し、ビーズ状の懸濁重合体粒子を得た。

##### ＜3 層構造を有する共重合体の製造＞

###### (a) 最内層の重合

下記組成の混合液をガラス製反応器に仕込み、窒素気流中で攪拌しながら 80°C に昇温したのち、メタクリル酸メチル 24 重量部、アクリル酸ブチル 1 重量部、メタクリル酸アリル 0.1 重量部および *t*-ブチルハイドロパーオキサイド 0.1 重量部からなる最内層成分の混合液のうち 25%

を一括して仕込み、45分間重合を行なった。

| 混合液：                 | (部)   |
|----------------------|-------|
| イオン交換水               | 220   |
| ホウ酸                  | 0.3   |
| 炭酸ナトリウム              | 0.03  |
| N-ラウロイルサルコシン酸ナトリウム   | 0.09  |
| ホルムアルデヒドスルホキシル酸ナトリウム | 0.09  |
| エチレンジアミン四酢酸ナトリウム     | 0.006 |
| 硫酸第一鉄・7水塩            | 0.002 |

続いて、混合液の残り75%を1時間にわたって連続追加した。追加終了後、同温度で2時間保持し重合を完結させた。また、この間に0.2重量部のN-ラウロイルサルコシン酸ナトリウムを追加した。得られた架橋メタクリル系重合体ラテックス中の重合体粒子の平均粒子径は、1600Å(546nmの波長の光散乱を利用して求めた)であり、重合転化率(重合体生成量/モノマー仕込量)×100)は98%であった。

#### (b) ゴム状重合体の重合

前記(a)により得られた架橋メタクリル系重合体ラテックスを窒素気流中で80℃に保ち、過硫酸カリウム0.1重量部を添加したのち、アクリル酸n-ブチル41重量部、スチレン9重量部およびメタクリル酸アリル1重量部からなるモノマー混合物を5時間にわたって連続追加した。この間にオレイン酸カリウム0.1重量部を3回に分けて添加した。モノマー混合物の追加終了後、重合を完結させるためにさらに過硫酸カリウムを0.05重量部添加し2時間保持した。得られた重合体の平均粒子径は2300Åであり、重合転化率は99%であった。

#### (c) 最外層の重合

前記(b)により得られたゴム状重合体ラテックスを80℃に保ち、過

硫酸カリウム 0.02 重量部を添加したのち、メタクリル酸メチル 24 重量部、アクリル酸 n-ブチル 1 重量部および t-ドデシルメルカプタン 0.1 重量部の混合物を 1 時間にわたって連続追加した。モノマー混合物の追加終了後 1 時間保持し、3 層構造グラフト共重合体ラテックスを得た。3 層構造グラフト共重合体の平均粒子径は 2530 Å であり、重合転化率は 99 % であった。得られた 3 層構造グラフト共重合体ラテックスは公知の方法で塩析凝固、熱処理、乾燥を行ない、白色粉末状の 3 層構造を有する共重合体（耐衝撃性改良剤）を得た。

＜（メタ）アクリル樹脂組成物の配合と成形体の製造＞

得られた懸濁重合体 82 重量% および多層グラフト共重合体 18 重量% からなる混合物 100 重量部に対して、脂肪酸金属塩である SC-100（ステアリン酸カルシウム、堺化学工業（株）製）を 0.5 重量部添加したものを、ペント付二軸押出機（J S W T E W 4 4 S S - 3 0 W - 3 V : 44 m/m 日本製鋼（株）製）を用い、設定温度 C2 ~ 3 = 210°C、C4 = 215°C、C5 = 215°C、C6 ~ 7 = 220°C、C8 = 220°C、C9 = 220°C、D = 220°C で押出混練しペレット化した。その後、プレス成形機を用いて、190°C で 10 分間、100 kg/cm<sup>2</sup> の圧力で、得られたペレットから厚み 1 mm の成形体を作製し、得られた成形体の黄色度を色差計（日本電色（株）製、Σ80 Color Measuring System）を用いて評価した。結果を表 1 に示す。

実施例 2

＜2 層構造を有する共重合体の製造＞

（a）ゴム状重合体の製造

下記の混合液をガラス製反応器に仕込み、窒素気流中で攪拌しながら 50°C に加熱し、アクリル酸 n-ブチル 100 重量部、メタクリル酸アリル 1 重量部およびクメンハイドロパーオキサイド 0.1 重量部からなるモノ

マー混合物を、4時間かけて滴下した。また、モノマー混合物の添加とともに、2重量部のステアリン酸カリウムを5%水溶液にしたものを4時間にわたり連続的に添加した。添加終了後、5時間攪拌を続け重合を完結させた。重合転化率は97%であり、得られた重合体の平均粒子径は700Åであった。

| 混合液：                 | (部)   |
|----------------------|-------|
| イオン交換水               | 250   |
| ステアリン酸カリウム           | 0.5   |
| ホルムアルデヒドスルホキシル酸ナトリウム | 0.2   |
| エチレンジアミン四酢酸ナトリウム     | 0.01  |
| 硫酸第一鉄・7水塩            | 0.005 |

#### (b) 外層の製造

ガラス反応器に(a)で得られたゴム状重合体ラテックス75重量部( 固形分として)、ホルムアルデヒドスルホキシル酸ナトリウム0.05重量部、エチレンジアミン四酢酸ナトリウム0.01重量部および硫酸第一鉄・7水塩0.005重量部を仕込み、50℃にて窒素気流下で水性分散液を加熱攪拌した。ついでグラフト重合モノマー成分であるメタクリル酸メチル20重量部およびメタクリル酸ブチル5重量部、ならびに重合開始剤であるクメンハイドロパーオキサイド0.05部を1時間にわたって連続的に添加した。添加終了後、クメンハイドロパーオキサイド0.01重量部を添加し、さらに2時間攪拌を続けて重合を完結させた。重合転化率は99.8%であった。その後、得られた2層構造を有するグラフト共重合体ラテックスについて、公知の方法で塩析凝固、熱処理、乾燥を行ない、白色粉末状の2層構造を有するグラフト共重合体(耐衝撃性改良剤)を得た。2層構造を有するグラフト共重合体の平均粒子径は1900Åであった。

## &lt;（メタ）アクリル樹脂組成物の配合と成形体の製造&gt;

実施例 1 の 3 層構造を有する共重合体を 2 層構造を有する共重合体に変更する以外は実施例 1 と同様にして成形し、評価用の成形体を得た。黄色度を測定した結果を表 1 に示した。

## 比較例 1

脂肪酸金属塩を使用しない以外は実施例 1 と同様にして評価用の成形体を得た。黄色度を測定した結果を表 1 に示した。

## 比較例 2

脂肪酸金属塩の使用量を 0. 0 1 重量部に設定する以外は実施例 1 と同様にして評価用の成形体を得た。黄色度を測定した結果を表 1 に示した。

表 1

| 実施例番号 | b 値   |
|-------|-------|
| 実施例 1 | 3. 1  |
| 実施例 2 | 6. 5  |
| 比較例 1 | 26. 5 |
| 比較例 2 | 22. 3 |

## 産業上の利用可能性

本発明によれば、脂肪酸金属塩さらには特定の脂肪酸金属塩を添加することにより、懸濁重合で得られた従来の（メタ）アクリル樹脂組成物で課題となっていた加工時の熱劣化による変色を抑制することができる。

## 請求の範囲

1. メタクリル酸メチル 50～100 重量% およびこれと共に重合可能なモノマー 50～0 重量% を懸濁重合して得られるメタクリル酸メチル重合体 100 重量部、多層構造を有する共重合体 1～200 重量部、ならびに脂肪酸金属塩 0.02～10 重量部を含有する（メタ）アクリル樹脂組成物。
2. 多層構造を有する共重合体の配合量が 30～160 重量部である請求項 1 記載の（メタ）アクリル樹脂組成物。
3. 脂肪酸金属塩の配合量が 0.1～5 重量部である請求項 1 記載の（メタ）アクリル樹脂組成物。
4. 脂肪酸金属塩の脂肪酸の炭素数が 8～20 である請求項 1 記載の（メタ）アクリル樹脂組成物。
5. 脂肪酸金属塩の金属がアルカリ金属またはアルカリ土類金属である請求項 1 記載の（メタ）アクリル樹脂組成物。
6. 脂肪酸金属塩の金属のイオン価数が 2 である請求項 1 記載の（メタ）アクリル樹脂組成物。
7. 脂肪酸金属塩がステアリン酸カルシウムである請求項 1 記載の（メタ）アクリル樹脂組成物。
8. 多層構造を有する共重合体が、少なくともメタクリル酸メチルおよび架橋性モノマーを含有する単量体混合物からなる重合体の存在下に、少なくともアクリル酸アルキルエステルおよび架橋性モノマーを含有する単量体混合物を重合して得られる 2 層重合体の存在下に、さらに少なくとも（メタ）アクリル酸アルキルエステルを含有する単量体または単量体混合物を重合してなる 3 層構造を有する共重合体である請求項 1 記載の（メタ）アクリル樹脂組成物。

9. 多層構造を有する共重合体が、アクリル系架橋ゴムの存在下に、少な  
くとも（メタ）アクリル酸アルキルエステルを含有する単量体または単  
量体混合物を重合してなる2層構造を有する共重合体である請求項1記  
載の（メタ）アクリル樹脂組成物。
10. 請求項1、2、3、4、5、6、7、8または9記載の（メタ）アクリル樹脂組成物からなるキャップストック。
11. 請求項10記載のキャップストックを用いた押出成形体。

## 要 約 書

従来の懸濁重合で製造した（メタ）アクリル樹脂を含有する（メタ）アクリル樹脂組成物では得ることのできなかった加工時の熱劣化を抑制した変色の少ない（メタ）アクリル樹脂組成物を提供する。メタクリル酸メチル50～100重量%およびこれと共に重合可能なモノマー50～0重量%を懸濁重合して得られるメタクリル酸メチル重合体100重量部、多層構造を有する共重合体1～200重量部、ならびに脂肪酸金属塩0.02～1.0重量部からなる（メタ）アクリル樹脂組成物である。